



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

WILDE JÓZSEF

TDK DOLGOZAT

SZÉN NANOCső ÉS SZÉNSZÁL TARTALMÚ HIBRID

KOMPOZITOK FEJLESZTÉSE

Témavezető:

Mészáros László

Adjunktus

Konzulens:

Szakács József

Doktorandusz

BUDAPEST, 2014

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Szakács József doktorandusz úrnak, amiért fáradtságot nem ismerve segített engem a dolgozatom elkészítésében és elmélyítette tudásomat a polimerek kutatásának területén. Hálával tartozom dr. Mészáros László tanár úrnak, amiért szaktudásával a munkámat tökéletesítette. Köszönöm szüleimnek, hogy jó nevelésükkel megalapozták pályafutásomat. Végezetül pedig szeretném megköszönni Istennek, hogy lehetővé tette számomra a dolgozatom elkészítését.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	iii
Jelölések jegyzéke	v
1. Bevezetés.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Poliamid 6 mátrixú mikrokompozitok	4
2.2. Poliamid 6 mátrixú nanokompozitok.....	8
2.3. Poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitok.....	11
2.4. Szakirodalmi áttekintés összefoglalása, célkitűzés.....	15
3. A felhasznált anyagok és berendezések	17
3.1. A felhasznált alapanyagok	17
3.2. Alkalmazott berendezések és vizsgálati módszerek	18
4. Kísérleti rész.....	20
4.1. MFI-vizsgálat.....	20
4.2. Szakító,- és hajlítóvizsgálatok	21
4.3. Töretfelületek vizsgálata pásztázó elektron mikroszkóppal	25
5. ÖSSZEFOGLALÁS/EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	31
6. IRODALOMJEGYZÉK.....	32

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
p	nyomás (pressure)	bar
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _g	üveges átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)	°C

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
α	alfa kristályosság	-
γ	gamma kristályosság	-

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
PE	polietilén (polyethylene)
PP	polipropilén (polypropylene)
GF	üvegszál (glass fibre)
BF	bazaltszál (basalt fibre)
PA6	poliamid-6 (polyamide-6)
PA1010	poliamid-1010 (polyamide-1010)
PA1212	poliamid-1212 (polyamide-1212)
CNT	szén nanocső (carbon nanotube)
CNF	szén nanoszál (carbon nanofiber)
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)
MWNT	többsfalú szén nanocső (multiwalled carbon nanotube)
MMT	montmorillonit (montmorillonite)
MFI	folyási mutatószám (Melt Flow Index)
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp (transmission electron microscope)

1. BEVEZETÉS

Hosszú időn keresztül a jelentős mechanikai igénybevételnek kitett szerkezetek többnyire fémekből és azok ötvözeiből készültek, azonban az anyagtudomány fejlődésével egyre inkább lehetőség nyílik az ilyen elemek gyártására polimerekből és polimer mátrixú kompozitokból. Ezek az anyagok közel azonos mechanikai tulajdonságok (mint például rugalmassági modulusz) mellett számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek (például kicsi a sűrűségük), így fejlesztésük napjainkban időszerű. A polimerek kompozitok merőben új fejlesztési területe a hibrid kompozitok előállítása, amelyek esetében legalább három különböző fázis van jelen, melyből legalább kettőnek azonos a célja. Az ilyen újfajta anyagok egyik kevésbé kutatott területe a mikro,- és nano méretű erősítőanyagot is tartalmazó rendszerek. Napjainkban számos kutatás foglalkozik a hibrid kompozitok tulajdonságainak vizsgálatával és a lehetséges kereszthatások feltárásával, valamint eme anyagok felhasználási területeinek bővítési lehetőségével. Erre jó példa azok alkalmazása nanoméretű áramköri elemként, üzemanyagcellában proton áteresztő membránként, fogászati tömőanyagként, karcmentes hidrofób páratlanító felületi bevonatként, antisztatikus felületeken, vagy éppen korrózióvédelemre [1].

A poliamidok, azon belül is a poliamid 6 a műszaki életben kedvelt részben kristályos termoplasztikus polimer. Jó mechanikai tulajdonságai miatt jó alapja lehet polimer kompozitok létrehozásának, ezért használok ezt az anyagot.

Polimer kompozitok közkedvelt anyaga a szénszál, ami egy körülbelül 5-10 mikron átmérőjű mesterséges erősítőanyag. A szálak az acélnál akár tízszer nagyobb szilárdsággal is rendelkezhetnek, míg sűrűségük az egy ötöde. A repülőiparban, űrtechnológiában, versenyautó vázákban, golfütőkben, zsebkésekben vagy sisakokban, azaz különféle sporteszközökben (1. ábra) ma már közkedvelt és elengedhetetlen alapanyag.



1. ábra: Szénszálas sisak [2] és szénszál erősítésű zsebkések [3]

A PA6 mátrixot leggyakrabban üvegszállal erősítik, szénszálat használni erősítőanyagként ritka, azonban beszerzése árának csökkenő tendenciája miatt a jövőben hőre lágyuló mátrixokban is felhasználásra kerülnek. A nanoméretű erősítőanyagok közül a szén nanocsövek széles körben elterjedtek az iparban, számos kutatás középpontjában vannak. A szén nanocsövek, mint nevük is mutatja nano méretű, belül üres henger alakú szerkezetek, aminek falát azonos, egymással kovalens kötéssel összekapcsolódó szénatomok alkotják. Pár nanométeres átmérőjükhöz képest a hosszuk tízezerszer vagy akár százezerszer is nagyobb lehet, ennek köszönhetően fajlagos felületük nagy, amely segítheti a megfelelő adhézió kialakítását. Mechanikai tulajdonságai egy nagyságrenddel jobbak lehetnek a mikroméretű erősítőszálakhoz képest, ezért a szén nanocsövet a mai anyagtudományi kutatásokban előszeretettel alkalmazzák. A mikroméretű erősítőszálak hatását nem rontják, hanem együtt várhatóan még jobb mechanikai tulajdonságokat eredményezhetnek, hibrid hatás léphet fel, már kis erősítőanyag tartalom esetén is. A felsorolt indokok miatt különös figyelmet érdemelnek a polimertechnológiai kutatások terén [4].

Vizsgálataim során célom a hibrid kompozitok hagyományos, az iparban előszeretettel alkalmazott technológiákkal való előállítását a korábban bemutatott anyagok használatával. Olyan hibrid kompozitok fejlesztése melyek mechanikai tulajdonságai javulnak a hibridizáció hatására. A létrehozott kompozitok esetén vizsgálom a különböző erősítőanyagok hatását a mechanikai és morfológiai tulajdonságaira.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A következő fejezetben ismertetem szakirodalmi kutatásomat, ahol a különböző kompozitokat és az azokkal elért eredményeket mutatom be. A különféle erősítőanyagok hatásának megismerése és megértése érdekében először a mikrokompozitokkal elért irodalmakat mutatom be, majd a nanokompozitok következnek, végezetül pedig a hibrid kompozitokkal foglalkozom.

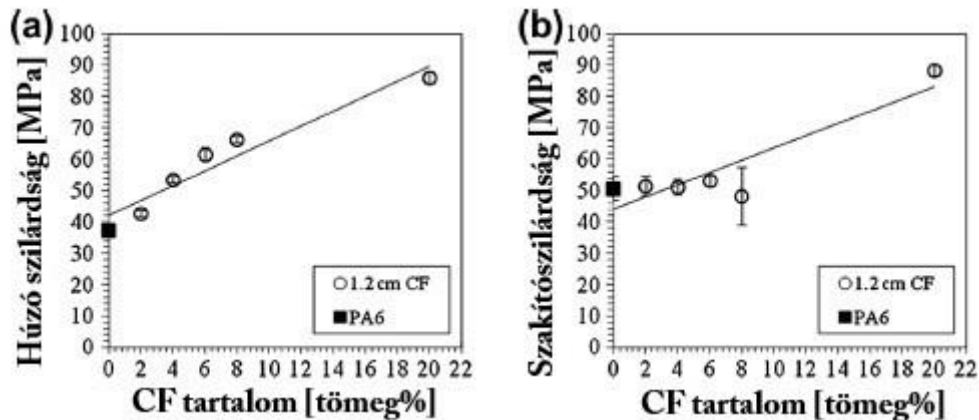
2.1. Poliamid 6 mátrixú mikrokompozitok

A polimer kompozitok kis sűrűségük és jó mechanikai tulajdonságaik miatt igen széles körben alkalmazott anyagok. Fejlesztésük intenzív, hiszen újabb és újabb potenciális erősítőanyagok és mátrix anyagok jelennek meg, valamint a polimerek tulajdonságainak és viselkedésének leírása összetett tudomány, számos feltáratlan területtel. A poliamid 6 (PA6) a műszaki életben egy kedvelt mátrixanyag, mivel jó hőstabilitással, alacsony dielektromos állandóval és magas húzószilárdsággal rendelkezik, továbbá nagy keménységgel, jó kifáradási szilárdsági és csillapítási képességgel és kopásállósággal bír [5]. Az iparban és kutatásokban több különféle szálal erősítőanyagot alkalmaznak. Ilyenek például az üvegszál - amely az iparban az egyik legelterjedtebb-, a nagy teljesítményű kompozitokban alkalmazott szénszál, valamint aramid szál. A szénszál (CF) jó mechanikai, hőtani és elektromos tulajdonságokkal bír, valamint sűrűségéhez viszonyítva nagy szilárdsággal rendelkezik. Ez okok miatt a szénszállal erősített kompozitok sok kutató figyelmét felkeltették. A kompozit tulajdonságait számos dolog befolyásolja, nem csak a mátrix vagy az erősítőanyag típusától függnek, hanem feldolgozási eljárástól, szálhosszúságtól, száltartalomtól, szálorientációtól, és a szál-mátrix adhéziótól. Ez adja a kompozit technológia komplexitását.

Nevin és társai [6] szénszállal erősített PA6 mátrixú kompozitokat vizsgáltak, melyeket ömledékkeveréses (extrúzió) módszerrel állítottak elő. A próbatesteket pedig fröccsöntéssel készítették el. A polimerek feldolgozás technológiájában ez a két eljárás a legelterjedtebb, noha eme eljárások során a szálak jelentős mértékben töredeznek. A szálak tördelődése a szál-polimer, szál-szál vagy szál-szerszámfal kölcsönhatás következményei [6]. A vizsgálatok középpontjában az eljárások száltöredező hatása

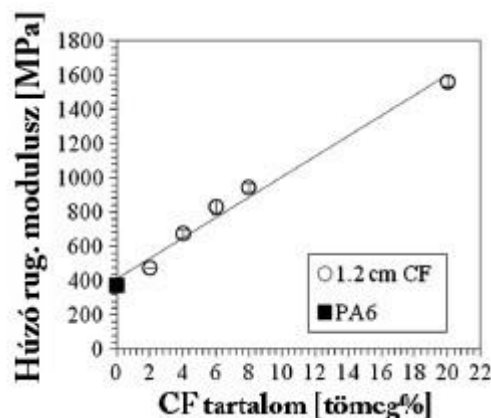
miatt szénszál tartalom és hossza, valamint a kompozit mechanikai tulajdonságai közötti összefüggés volt.

A 2. (a) és (b), valamint a 3. ábrán a száltartalom befolyását láthatjuk a szakítószilárdságra, húzó rugalmassági moduluszra és a húzószilárdságra.



2. ábra: PA6 mátrixú szénszál erősítésű kompozitok húzó szilárdságának (a) és szakítószilárdságának (b) alakulása a száltartalom függvényében [6]

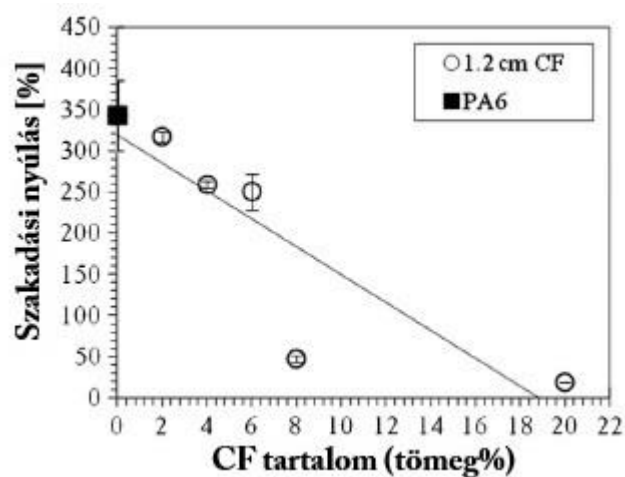
Megfigyelték, hogy a CF tartalom növelésével a húzószilárdsági és modulusz értékek is nőnek. Másfelől, a szálhossz az általuk vizsgált szálhossz-tartományban (0,6 és 1,2 cm) nem befolyásolta jelentősen ezeket az értékeket. Azonban a 20 tömeg% szénszál tartalom esetén meg kell jelenni ennek a hatásnak. Megjegyzem, hogy a kutatók által alkalmazott lineáris közelítés hibás következtetésre adhat okot.



3. ábra: Szénszállal erősített kompozit húzó rugalmassági moduluszának alakulása a száltartalom függvényében [6]

A szénszál tartalom szakadási nyúlás értékekre gyakorolt hatását a 4. ábra szemlélteti. A tanulmány alapján a CF tartalom növelésével a szakadási nyúlás értéke csökkent mindkét vizsgált szálhossz esetén, azonban a csökkenés mértéke a két

szálhossz esetén eltérő. Ezt azzal magyarázták, hogy a szakító vizsgálat során a mikrorepedések a szálak végein keletkeznek eme pontok nagyobb feszültségkoncentrációja miatt [6]. Ezt követően ezek a mikrorepedések a szál hossza mentén terjednek tovább a szál-mátrix határfelületén. Amint a repedések elérnek egy kritikus értéket, a kompozit eltörik. Ez magyarázza, hogy a szálvégződés mennyiségének növekedése miért csökkenti a szakadási nyúlás értékét.



4. ábra: Szénszállal erősített kompozit szakadási nyúlásának alakulása a száltartalom függvényében [6]

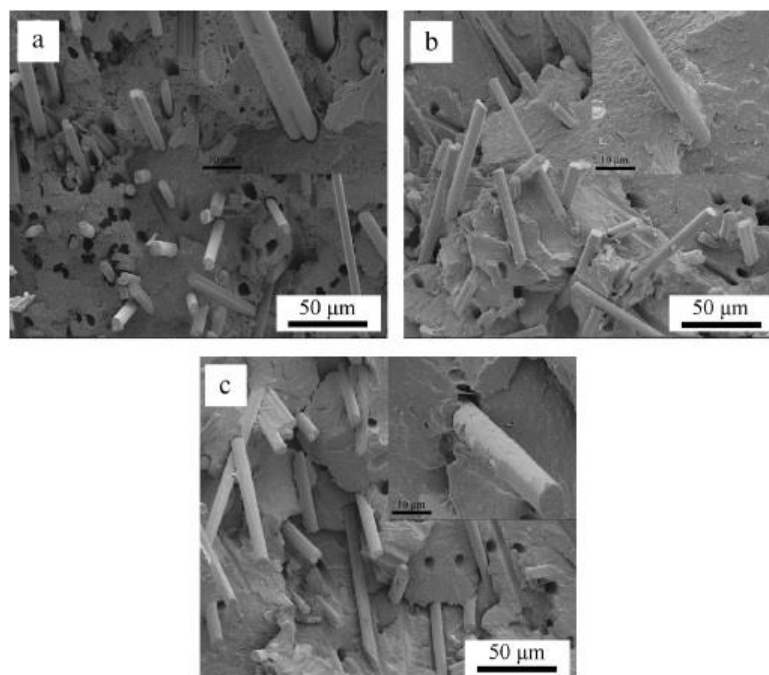
Botelho és társai [7] szénszál erősítésű poliamid 6 és poliamid 6.6 mátrixú mikrokompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálták, magasabb széntartalom mellett (40-60%). A mintadarabokat sajtolással (film-stacking) állították elő, a poliamid lapokat és szénszálakat 250 illetve 270 °C (előbbi poliamid 6, utóbbi pedig poliamid 6.6 esetén), 2 MPa-os nyomást alkalmazva egyesítették. A szakítóvizsgálatok eredménye az 1. táblázatban láthatók.

Tulajdonság	Szálszálltartalom [tömeg%]		
	40	50	60
Szakítószilárdság [MPa]	296±5,4	393±23	410±32
Húzó rugalmassági modulusz [GPa]	28,3±1,9	48,1±1,5	50,2±1,6

1. táblázat: Poliamid 6 mátrixú nagy tömegszázalékban szénszállal erősített mikrokompozitok húzó-mechanikai tulajdonságai [7]

Az eredményekből látszik, hogy ilyen nagy szénszáltartalom tartományban tíz tömegszázalék különbség mekkora növekményt eredményezhet, így például a 40 tömeg%-os mintadarabhoz képest az 50 tömeg% CF-et tartalmazó próbatesteken mért szakítószilárdság és rugalmassági modulusz is jelentős növekedést mutat. Tovább növelve az erősítőanyag tartalmát azonban azt tapasztaljuk, hogy az már csak kis mértékben javította a mechanikai tulajdonságokat. A tanulmányból továbbá kiderül, hogy a szakadási nyúlás érték nem mutat nagy eltérést a három különböző szénszáltartalom esetében.

Luo és kutatótársai [8] poliamid 6 mátrixú 20 tömeg% szénszál tartalmú mintadarabokat fröccsöntöttek, melyek alapjául szolgáló granulátumok az újdonságnak számító úgynevezett mag-héj technológiával készültek, amely során pultrúzióhoz hasonló eljárás során polimerrel vonják be a szálak felületét. Így létrejött anyag esetén jól beállítható a kiinduló szálhossz. A szálakat a kutatás során a kutató csoport látta el sizinggal. A felhasznált sizing oldat izocianáttal módosított epoxy emulzió volt. A mechanikai vizsgálatok eredményeként a kutatócsoport azt kapta, hogy az anyag folyóképessége a sizing koncentrációjának növelésével nő, míg a mechanikai tulajdonságok csúcsértéket mutatnak 22 tömeg%-os sizingoldat esetén. A szakítóvizsgálatot követően a mintadarabok töretfelületéről pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettek, melyeket az 5. ábrán láthatunk.



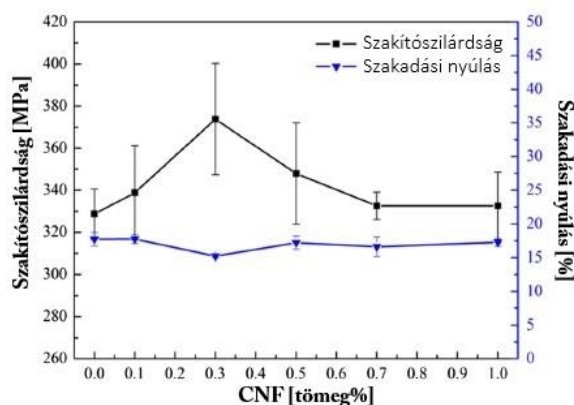
5. ábra: PA6 mátrixú impregnált szénszállal erősített kompozitok töretfelületének képe 10 tömeg% (a), 22 tömeg% (b) és 30 tömeg% (c) sizingot tartalmazó oldattal való kezelés esetén [8]

A töretfelületről készült képeken megfigyelhető, hogy 10 tömeg%-os oldattal kezelt szálak esetén a mátrix és a szál között nem figyelhető meg jó kapcsolat. A 22 tömeg%-os oldat esetén kompakt szál-mátrix határfázist sikerült elérni, mint a képen kivehető. Továbbá a kép azt mutatja, hogy egyes esetekben mátrixanyag a szénszál felületén is megfigyelhető, ami jobb adhézióra utal a vártnál. Ez összhangban van azzal a mérési eredménnyel, mely szerint a 22 tömeg%-os oldattal való impregnálást követően fog a kompozit a legjobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezni (a kutatásban ezt a hajlító,- és húzószilárdságnál mutatták ki), mivel a mátrix a terhelést hatékonyabban tudta átadni az erősítőanyagnak.

2.2. Poliamid 6 mátrixú nanokompozitok

A nanokompozitok fő tulajdonsága, hogy erősítőanyagának legalább egyik dimenziója nanoméretű. Lemezek esetén egy, szálak esetén kettő, gömbök esetén három dimenzió tartozik a nanoméret-tartományba. A nanoméretű anyagok fajlagos felülete az egy grammra jutó felület nagy: több száz, esetleg ezer négyzetméter/gramm. Ez a nagy fajlagos felület a lehetséges kölcsönhatások következtében megváltoztathatja a mátrix tulajdonságait. Elvileg kis mennyiségű anyaggal is nagy tulajdonságváltozást érhetünk el [9].

Cai és társai [10] szén nanoszállal (CNF) erősített poliamid 1212 mátrixú nanokompozitokat vizsgáltak. A próbatesteket sajtolással állították elő, majd nyújtásnak vetették alá, a szál,- és a polimerlánc orientálása céljából. Ezt követően a mintadarabokat szakítóvizsgálatnak vetették alá, amelynek eredményeit a 6. ábra mutatja.



6. ábra: Szén nanoszállal erősített poliamid 1212 mátrixú kompozit szakítószilárdságának és szakadási nyúlásának alakulása az erősítőanyag tartalom függvényében [10]

A mérés eredményeként azt kapták, hogy a tiszta PA1212 próbatest 328 MPa-os szakítószilárdságához képest 0,3 tömeg%-os CNF erősítéssel 373 MPa-os értéket ér el a kompozit. Mivel az eloszlátottság fontos befolyásoló tényező, a túlzott mennyiségű nanorészecske szerkezeti hibákhoz vezethet (aggregátumokhoz). Ez a mérések alapján szintén beigazolódik, mivel a szakítószilárdság értéke csökkenni kezd 0,3 tömeg%-nál magasabb erősítőanyag tartalom esetén. Ez a javulás több összetevő eredménye, így a szálak rendezettsége, a mátrix orientációja és annak kristályszerkezete is hatással lehet rá.

Zeng és társai [11] többfalú szén nanocsővel (MWNT) erősített poliamid 1010 mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságait és kristályszerkezetét vizsgálták, amelyeket in-situ polimerizációval és ömledékkeveréses módszerrel állítottak elő. A szakadási nyúlás és a rugalmassági modulusz értékek a 2. táblázatban tekinthetők meg. A 'B' utótaggal ellátott anyagok ömledékkeveréses módszerrel előállítottak, míg a többi in-situ polimerizációval készült.

Mintadarab	MWNT tartalom [tömeg%]	Húzó rugalmassági modulusz [MPa]	Szakadási nyúlás [%]
PA 1010	0	1021	37
NTPA-1	1	1301	35
NTPA-2	2,5	1302	31
NTPA-5	5	1449	23
NTPA-10	10	1748	17
NTPA-20	20	1813	9
NTPA-30	30	1912	5
NTPA-5B	5	1226	27
NTPA-10B	10	1694	19
NTPA-30B	30	1769	8

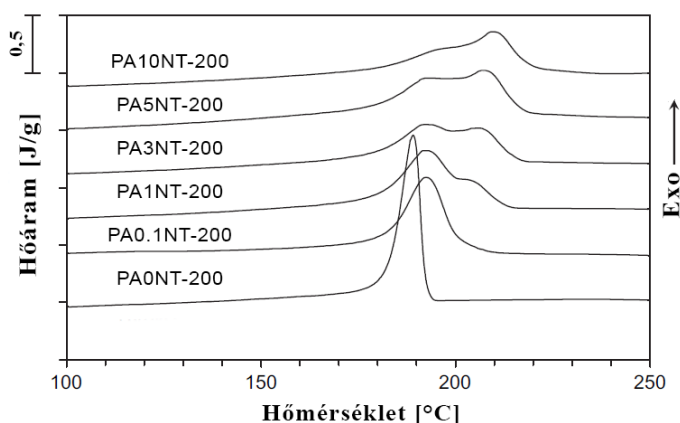
2. táblázat: In-situ polimerizációval és ömledékkeveréses módszerrel előállított többfalú szén nanocsővel erősített poliamid 1010 mátrixú nanokompozitok mechanikai tulajdonságainak alakulása az erősítőtartalom függvényében

[11]

A táblázatból kivehető a húzó rugalmassági modulusz, mint fontos mechanikai jellemző javulása a CNT tartalom növelésével. Ez a javulás két fontos tényező eredménye a tanulmány szerint: a nanocsövek megfelelő diszperziója a mátrixban,

valamint az erős adhézió a polimerlánc és a nanoméretű erősítőanyag között. A kutatók várakozásai beigazolódtak azzal kapcsolatban, hogy az ömledékkeveréssel előállított mintadarabok alacsonyabb modulusz érték növekedést mutatnak azonos szén nanocső tartalom mellett, mint az in-situ polimerizációval előállított párjuk. Zeng társaival továbbá azt a következtetést is levonta, hogy a mechanikai tulajdonságok nem lineárisan javulnak az erősítőanyag tartalom növekedésével.

A többfalú szén nanocsövek poliamid 6 morfológiájára gyakorolt hatását vizsgálták Brosse és társai [12]. A mintadarabokat ömledékkompaundálással állították elő, amely paramétereit több megelőző mérés során optimalizálták, így a keverés időtartamát, hőmérsékletét és a keverőelem forgási sebességét. A morfológia változására a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) mérés eredményeiből lehet következtetéseket levonni. A mintadarabok hűlési görbéje látható a 7. ábrán.



7. ábra: Többfalú szén nanocsővel erősített poliamid 6 mátrixú kompozit hűlési görbéje a differenciális pásztázó kalorimetria mérési eredménye alapján [12]

Az ömledék nem izotermikus kristályosodását 10 °C/perc hűtési sebesség mellett vizsgálták. Jelentős változást láthatunk a kristályosodásban a nanocsőtartalom függvényében. A tiszta PA6 esetén az átalakulási csúcs élesen kitűnik, és maximuma 189 °C. Ezzel szemben minden szén nanocsővel erősített kompozit esetén ez az átalakulási csúcs szélesebb, emellett magasabb hőmérsékletre is kinyúlik, valamint két részre oszlik. A magasabb hőmérsékletre való csúcsot 2-esnek, az alacsonyabb hőmérsékletre tartozót 1-esnek indexelve, azt látjuk, hogy magasabb erősítőanyag tartalom esetén mindkét érték magasabb hőmérséklet felé mozdul, továbbá a 2. csúcs egyre jelentősebbé válik az 1-eshez képest. Az olvadáshoz szükséges entalpiaváltozásból a gép kiszámolta a kristályos részarányt, és a kutatásból kiderült,

hogy ez az érték nem változott számottevően semelyik nanokompozit esetén. A mintadarabok töretfelületéről transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) felvételeket készítettek, melyből látszott, hogy a CNT tartalom növelésének hatására a kristályok szerkezete átalakult, és a lamellák shish-kebab szerkezetűvé alakultak át. Ebből arra következtethetünk, hogy a szén nanocső jó gócképző.

2.3. Poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitok

Shen és társai [13] a poliamid 6 mátrixú üvegszállal és szén nanocsővel erősített laminátumok mechanikai tulajdonságait vizsgálták, amely során a mintadarabokat szakító vizsgálatnak vetették alá. A minták üvegszál tartalma 30 ± 2 térfogat% volt, míg a szén nanocsőveket a különböző termékekben 0,5; 1; 2 és 4 tömeg%-ban adagolták. Bemutatták, hogy már kis mennyiségű nanorészecske is jelentős hatással van a mechanikai tulajdonságokra (3. táblázat).

CNT [tömeg%]	Húzó rugalmassági modulus [GPa]	Húzószilárdság [MPa]	Szakadási nyúlás [%]
0	$2,71 \pm 0,01$	$74,1 \pm 0,17$	$29,5 \pm 0,3$
0,5	$2,86 \pm 0,02$	$80,1 \pm 0,15$	$30,6 \pm 2,3$
1	$2,91 \pm 0,04$	$83,5 \pm 0,56$	$33,3 \pm 1,7$
2	$3,00 \pm 0,01$	$84,3 \pm 0,05$	$34,4 \pm 1,8$
4	$3,16 \pm 0,03$	$87,2 \pm 0,12$	$29,6 \pm 2,7$

3. táblázat: PA6 mátrixú hibrid kompozitok mechanikai tulajdonságainak változása a szén nanocső tartalom függvényében [13]

Ezekből a mérési eredményekből arra lehet következtetni, hogy a nanoadalékolású hibridkompozitok mechanikai tulajdonságai jobbnak bizonyulnak, mint az azonos mikroszállal erősített mintadarabok. Magasabb erősítőanyag tartalom esetén megfigyelhető, hogy a szakadási nyúlás csökkenni kezdett. A húzó vizsgálat során a szakadási nyúlás csökkenése egy adott erősítőanyag tartalom felett a nem megfelelő eloszlás jele lehet, ami így már nem erősítő,- hanem töltőanyagként funkcionálnak. Arra következtettek tehát, hogy az aggregátumok felbontása jelen esetben már nem volt sikeres, valamint a feldolgozás során új aggregátumok keletkezhetnek. Az egymás mellé rendeződött nanocsővek az anyagban már hibahelyként, feszültséggyűjtő pontként viselkedhetnek, amely megtöri az anyagfolytonosságot. Ez az anyag ridegebb

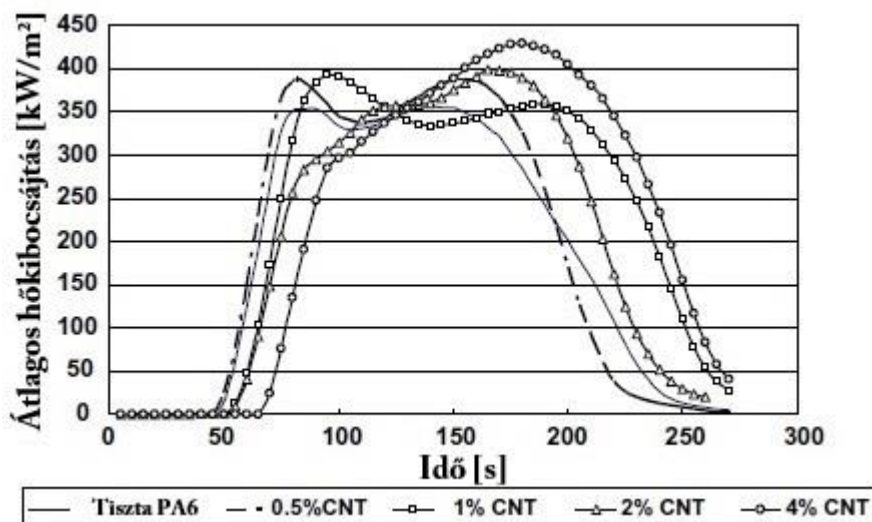
viselkedéséhez vezet. Az aggregátumok a rossz elosztatottságot jelentik, ami többek között a szén nanocsövek jellegzetes tulajdonsága, mivel ezek az anyagok nagyobb affinitást mutatnak az egymás mellé rendeződésre mint a mátrixszal való adhézióra, valamint geometriájuknak köszönhetően hajlamosak egymásba hurkolódni.

A kutatócsoport vizsgálta az előállított kompozitok hőtani tulajdonságait és éghetőségét. A termikus degradáció a polimerben lánchasadással és gyökképződéssel kezdődik, a nanocső a kompozitban azonban ezt a deformációt késlelteti, ezáltal növelve a hőstabilitást. Mivel a CNT magas hővezetési tényezővel rendelkezik, 200-3000 W/mK értékkel szobahőmérsékleten, polimerekkel való együtt alkalmazása a nanokompozit hővezetésének és stabilitásának javítását eredményezi. A 4. táblázatban látható a nanokompozitok hővezetési tényezőjének drasztikus változása, az érték 4 tömeg% CNT esetén 180%-ot növekedett.

CNT a mátrixban [tömeg%]	0	0,5	1	2	4
Nanokompozitok hővez. tényezője [W/mK]	0,10	0,15	0,19	0,22	0,28
Növekedés [%]	0	50	90	120	180

4. táblázat: Poliamid 6 mátrixú üvegszállal és szénszállal erősített kompozitok hővezetési tényezőjének alakulása [13]

Az előállított mintadarabok égési tulajdonságait univerzális cone kaloriméterben határozták meg. A szerkezetben az oxigénfogyasztást határozzák meg, majd ebből következtetnek a hőkibocsájtásra, mivel a két érték között kapcsolat van [14]. A CNT jelenlétének hatására a gyulladási idő növekedett, valamint a hőkibocsájtás maximuma is később jelentkezett.



8. ábra: Poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitok átlagos hőkibocsájtásának alakulása idő függvényében [13]

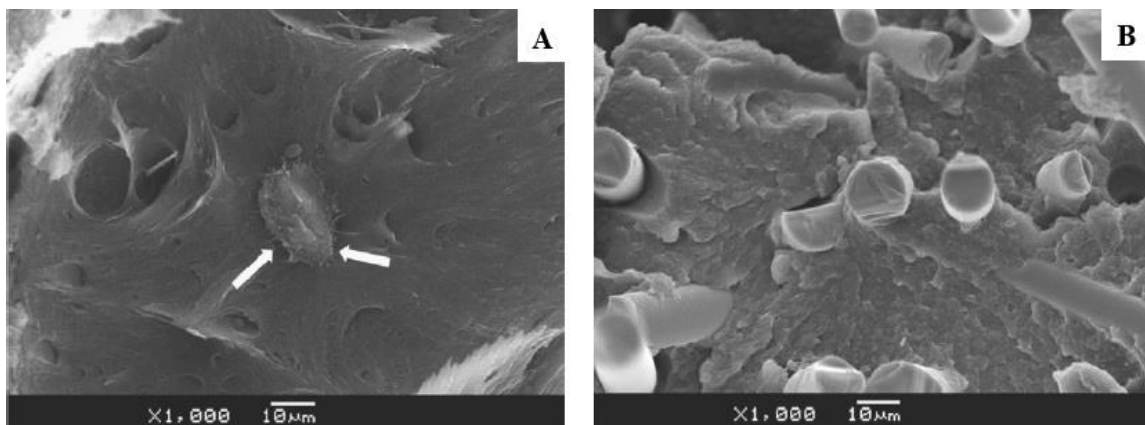
Mészáros és társai [15] poliamid 6 mátrixú bazaltszál (BF), valamint montmorillonit (MMT) tartalmú hagyományos és hibridkompozitokat vizsgáltak. A próbatestek minden esetben 30 tömeg% bazaltszálat valamint 1 tömeg% rétegszilikátot tartalmaztak.

Megfigyelték a mechanikai tulajdonságokban, hogy a rétegszilikát mind a nano, mind pedig a hibrid kompozit esetén növelte a szilárdsági értékeket. Az anyagok statikus-mechanikus tulajdonságai mutatják az erősítés hibridizációjának előnyösségét. Ez nem magyarázható egyszerűen a keveréktörvényből. A montmorillonit megváltoztatta a mátrix tulajdonságait, azonban egy nagyobb erősségű mátrix nem feltétlenül eredményez erősebb kompozitot. Egy kompozit mechanikai tulajdonságait főleg az összetevők felületi viselkedése határozza meg. Az eredményekre jobb magyarázatot ad az, hogy a nanorészecske tartalmú mátrix hatékonyabban tudja a terhelést átadni a bazaltszálakra.

Anyagok	Húzó rugalmassági modulusz	Húzószilárdság	Hajlító rugalmassági modulusz	Hajlítószilárdság
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
PA6	1816	54,3	1189	33,3
PA6+MMT	2567	63,2	1532	48,2
PA6+BF	5353	109,2	4672	124,7
PA6+BF+MMT	5875	123,7	5715	152,1

5. táblázat: Poliamid 6 mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságának változása az összetétel függvényében [15]

A szakítási vizsgálatokat követően a töretfelületekről pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készítettek felvételeket. A 9/A ábrán a csak montmorillonittal erősített poliamidban jelen levő aggregátumról láthatunk képet. Ezek az aggregátumok törések kezdeti pontjai lehetnek. A felvétel alapján az aggregátum és a mátrix között jó adhéziós kapcsolat jött létre, és ez még a törés után is fennmaradt. A létrejövő göcök ellenére az MMT erősítés pozitívan befolyásolta a mechanikai tulajdonságokat. A 9/B. ábra a bazaltszállal és montmorillonittal erősített mintadarab felületéről láthatunk felvételt. Kivehető a szálszakadás jellegzetes képe, valamint egy néhány száلكihúzóadás is. A csekély mennyiségű száلكihúzóadás a megfelelő adhézióra utal a bazaltszál és a PA6 mátrix között, ami megmagyarázza a kompozit magas hajlító,- és húzó szilárdsági értékeit.



9. ábra: Poliamid 6 mátrixú montmorillonittal (A) és bazaltszállal erősített hibrid kompozit (B) törésfelületének pásztázó elektronmikroszkópos képe [15]

Vizsgálataik során továbbá az MFI mérések eredményeként meg tudták állapítani, hogy a fröccsöntés könnyen kivitelezhető nano,- és mikro erősítőanyagot is tartalmazó granulátum esetén is. Beigazolódott, hogy a viszkozitás erősítőanyagok hozzáadásával nőtt, ami az ömledék kompaundálása közben létrejövő nyíróerőt is megnövelte.

2.4. Szakirodalmi áttekintés összefoglalása, célkitűzés

A szakirodalmi kutatás során három különböző területet vizsgáltam meg: először a mikrokompozitok, majd a nanokompozitok, végül pedig a hibrid kompozitok tudományágában elért eredményeket. Kezdeti célom annak vizsgálata, vajon a különböző nagyságrendbe tartozó erősítőanyagok képesek-e oly módon együttműködni, hogy a mechanikai tulajdonságok javulása következzen be. A szakirodalmi áttekintés alapján elmondható, hogy a hibrid kompozitok létrehozásának lehet létjogosultsága a mechanikai tulajdonságok javítására, hiszen a részecskék számos módon kifejthetik pozitív hatásukat.

Cai és kutatótársai [10] vizsgálataik során bemutatták, hogy megfelelő mennyiségben a szén nanoszál (CNF) a szakadási nyúlás értékét megnövelheti. Zeng és társai [11] rámutattak a többfalú szén nanocső (MWNT) húzó rugalmassági moduluszra gyakorolt növelő hatását.

A hibrid kompozitokkal kapcsolatos források kutatása során arra az eredményre jutottam, hogy megfelelő körülmények között a hibrid hatás felléphet, vagyis a különböző nagyságrendű erősítőanyagok sikeresen együtt dolgozhatnak. Shen és társai [13] kimutatták, hogy a hibrid hatás megjelenik a kompozit húzó rugalmassági moduluszának és húzószilárdságának javulásában. Mészáros és társai [15] hasonlóan kedvező eredményeket mutattak ki a hajlító szilárdság és hajlító rugalmassági modulusz értékeiben.

A hibrid kompozitok ma még kevésbé feltárt terület, így potenciált látok kutatásában. Nagy lehetőséget jelenthet a műanyagtudományban, ha a jó tulajdonságú mikrokompozitokat kis mennyiségű nanoméretű erősítőanyaggal kiegészítve azok még jobb teljesítményt nyújtsanak. Amennyiben a növekmény ár/érték arányban is kedvező, akkor a hibridkompozitok a jövőben egyre nagyobb területet hódíthatnak meg.

Kutatásomban szénszál és szén nanocső erősítésű poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitokat vizsgállok. Célom olyan hibrid kompozitok előállítása melyek jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, valamint ezek átfogó vizsgálata. Először extrudálással előállítom a vizsgálatra szánt erősítőanyagot különböző mennyiségben tartalmazó granulátumokat, majd ezeket részben felhasználok vizsgálatokra, részben ezekből próbatesteket fröccsöntök, majd ezeket vizsgálom. A mechanikai tulajdonságok

közül sort keríték szakító, hajlító vizsgálatra, majd a próbatestek töretfelületéről pásztázó elektronmikroszkóp segítségével felvételeket készítek. A kompozit granulátumot szabványos MFI-mérésnek vetem alá. Az erősítőanyagok morfológiára gyakorolt hatását DSC vizsgálatból állapítom meg.

3. A FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK

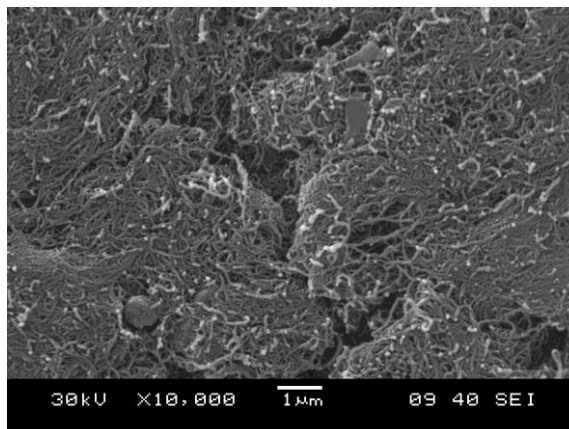
3.1. A felhasznált alapanyagok

Mátrixanyag

Mátrixanyagom az A. Schulman GmbH által gyártott poliamid 6 homopolimer volt (SHULAMID 6 MV 13 F). MFI értéke 14,7 g/10 perc (2,16 kg; 230 °C), sűrűsége 1,13 g/cm³ szobahőmérsékleten.

Szén nanocső

Kutatásomhoz a Nanocyl S.A. által előállított vékony többfalú szén nanocsövet használtam (NANOCYL™ NC7000 series). A terméket szénhidrogének gőzfázisú katalitikus bontásával hozták létre. A szén nanocsövek átlagos átmérője 9,5 nanométer, átlagos hossza 1,5 µm, felszíne 250-300 m²/g. A forgalomba hozott anyagkeverék széntartalma 90%. A szén nanocsőről pásztázó elektronmikroszkóppal készített kép látható a 10. ábrán.



10. ábra: Szén nanocső elektronmikroszkópi felvétele

Szénszál

A szálerősítéshez a Zoltek ZRt. által gyártott Panex 35 Chopped Pellet 95 típusú szénszálat használtam fel. Átlagos hosszuk 6 mm volt. A dolgozatomban továbbiakban CF-el jelölöm.

3.2. Alkalmazott berendezések és vizsgálati módszerek

Extrudálás

A felhasznált poliamid 6-ot és a kompozitokat feldolgozás előtt minden esetben 80°C-on, 4 órán keresztül szárítottam. A kompozitok előállítása extrúziós technológiával történt. A megfelelő mennyiségű anyagok összemérése és fizikai keverése után, az alapanyag kompaundálása Labtech Scientific LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderen történt. A csigák forgási sebessége 25 ford./perc volt. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 225-230-230-235-235-240-240-245-245-245-250-250°C voltak.

Fröccsöntés

A fröccsöntést Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntőgéppel végeztem. A fröccsöntéssel előállított 4x10 mm-es névleges keresztmetszetű próbatestek megfelelnek az MSZ EN ISO 527-2 szabványnak. A fröccsaggregát zónáinak hőmérséklete a behúzó zónától rendre 255-260-265-270-275°C voltak. A fröccsnyomás 800 bar volt. Az előállított alapanyagok megnevezése és összetétele a 6. táblázatban látható.

Differenciális Páztázó Kalorimetria (DSC)

A PA6 és a belőle készült kompozitok kristályos csúcsainak és kristályhányadának meghatározásához TA Instruments Q2000 berendezést használtam. A fűtési és hűtési sebesség 10°C/perc volt, a mérés inert atmoszférában történt mely N₂ volt és 50 ml/perc-es áramlási sebességgel rendelkezett. A kristályosság számításánál a 100%-ban kristályos PA6 átlagos (az α ,- és a γ kristályos módosulatok olvadáshője különböző) olvadáshője 230 J/g-volt [16].

Szakítóvizsgálat

A tiszta PA6 és a kompozitok szakítását Zwick Z2020 típusú univerzális szakítógépen végeztem el MSZ EN ISO 527-1:1999 szabvány szerint. A felhasznált poliamid 6 és kompozit próbatesteket száraz állapotban vizsgáltam. A próbatesteket fröccsöntést követően vákuumban helyeztem el a vizsgálatok idejéig, így azok nem vettek fel nedvességet. A szakítás 5 mm/perc sebesség mellett történt, minden anyagtípus estén 5 próbatestet szakítottam el. A vizsgálatból a erő-elmozdulás

diagramot kaptam, melyből húzószilárdságot és húzó rugalmassági moduluszt számoltam.

Hajlítóvizsálat

A fröccsöntött mintadarabokon hárompontos hajlítóvizsgálatot végeztem Zwick Z2020 típusú univerzális terhelőgépen MSZ EN ISO 178 szabvány szerint. A vizsgálat eredményeképp erő-elmozdulás diagramot kaptam, melyből később határhajlítófeszültséget (illetve hajlítószilárdságot) és hajlító rugalmassági moduluszt számoltam. Az alátámasztási távolság 64 mm volt minden próbadarab esetén, a hajlítás sebessége 2 mm/perc volt. Minden anyagtípusból 5 mintadarabot vetettem alá hajlítóvizsgálatnak.

Anyag	CF tartalom [tömeg%]	CNT tartalom [tömeg%]
PA6	0	0
PA6/ 0,5 CNT	0	0,5
PA6/ 1 CNT	0	1
PA6/ 10 CF	10	0
PA6/ 10 CF/ 0,5 CNT	10	0,5
PA6/ 10 CF/ 1 CNT	10	1
PA6/ 20 CF	20	0
PA6/ 20 CF/ 0,5 CNT	20	0,5
PA6/ 20 CF/ 1 CNT	20	1

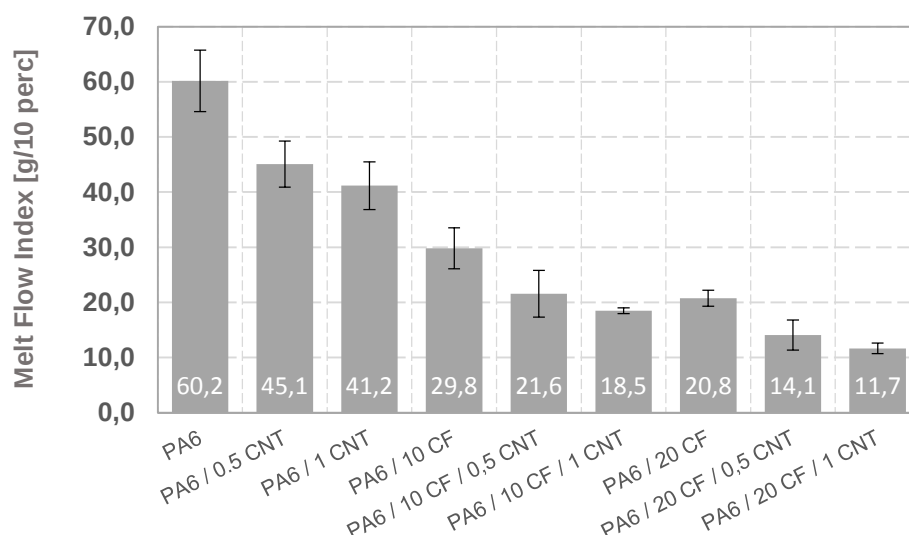
6. táblázat: Poliamid 6 mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságának változása az összetétel függvényében

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

Ebben a fejezetben bemutatom a kutatásom során elvégzett vizsgálatokat és ismertetem az eredményeket, valamint levonom azokból az adott anyagokra vonatkozó következtetéseket.

4.1. MFI-vizsgálat

Egy anyag fontos jellemző paramétere az iparban a folyási mutatószám, vagy angol nevén Melt Flow Index (MFI). Vizsgálataim során az ömledék viselkedésének változását is kutatni kívántam, melyre jelentős hatást gyakorol az erősítőanyagok mennyisége és mérete. A mérés eredményeit a 11. ábrán mutatom be.



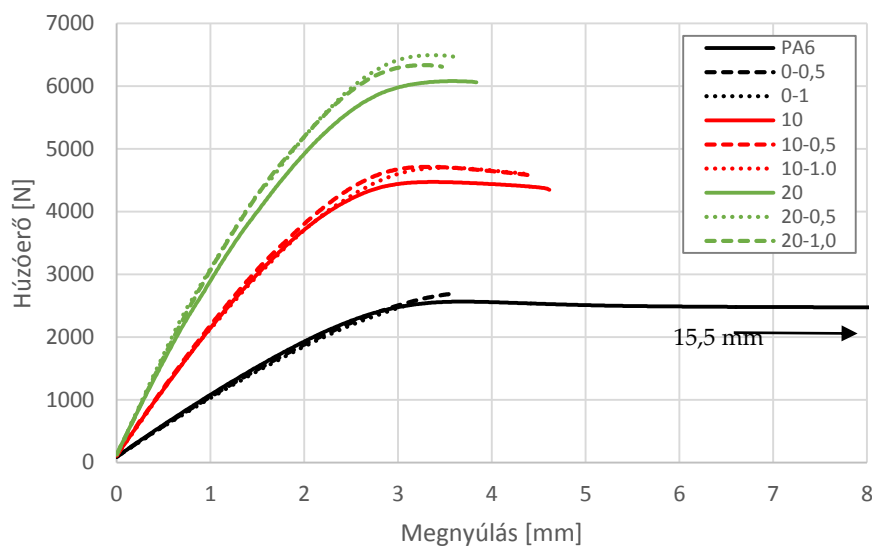
11. ábra: PA6 mátrixú mikro,- nano,- és hibrid kompozitok MFI mérőszámának változása az erősítőanyagtartalom függvényében

A mérések során azt tapasztaltam, hogy a szén nanocső már nagyon kis mennyiségben is jelentősen csökkenti a folyási mutatószámot. Ez a hatás a hibridek esetén is fennmaradt. Például 10 tömeg% szénszálat tartalmazó kompozit esetén 29,8 g/10 perc értékről 18,5 g/10 perc értékre csökkent az MFI értéke 1 tömegszázalék CNT hatására. A kompozitok esetén, tehát csökken az MFI értéke, azaz a feldolgozás során az ömledék viszkozitása magasabb. Ez a megnövekedett viszkozitás a ömledéken belül a nyírás növekedését jelenti, ami javíthatja a szén nanocsövek elosztatását a hibridek

esetén, azonban a szálak töredezését is elősegíti. Fontos megállapítani, hogy az eredmények alapján minden újonnan előállított anyag fröccsöntésre alkalmas.

4.2. Szakító,- és hajlítóvizsgálatok

Az elkészült nano,- és hibridkompozitokat először szakítóvizsgálatnak vetettem alá. Az eredményekből két fontos mechanikai jellemzőjét határoztam meg az anyagoknak, a húzószilárdságot, és a húzó rugalmassági moduluszt. A szakítógörbék a különböző kompozitok esetén a 12. ábrán láthatóak.



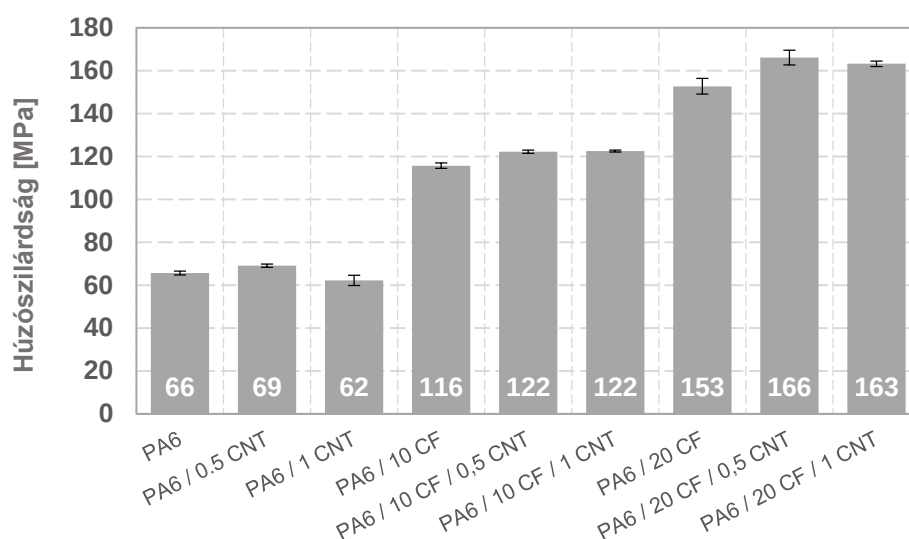
12. ábra: Szakítóvizsgálat húzóerő-megnyúlás görbéi a különböző kompozitok esetén

A görbéből látszik, hogy a szakadási nyúlás értéke csökkent az erősítőanyag tartalom növekedésével minden kompozit esetén. Megállapítható, hogy az anyag a CF és CNT tartalom növelésével egyre ridegebben viselkedett.

Az anyagok fontos jellemzője a húzószilárdság értéke, melyet a szakítóvizsgálat eredményeképp sikerült meghatározni minden anyag esetén. Az értékek összefoglalása a 13. ábrán látható.

A húzószilárdsági értékekből ismét kirajzolódik a hibrid hatás erős fellépése 0,5 tömeg% CNT tartalom esetén, azonban a húzószilárdság értéke minden esetben csökkent 1 tömeg% szén nanocső tartalom esetén. Ezek alapján elmondható, hogy a szénnanocső tartalom optimális értéke 1 tömeg% alatt található. A 20 tömeg% szénszálat tartalmazó próbadarab esetén például a 153 MPa-os érték 166 MPa-ra

növekedett 0,5 tömeg% nanoerősítőanyag esetén, míg a CNT tartalom tovább növelésével az elért érték elkezdett visszaesni.



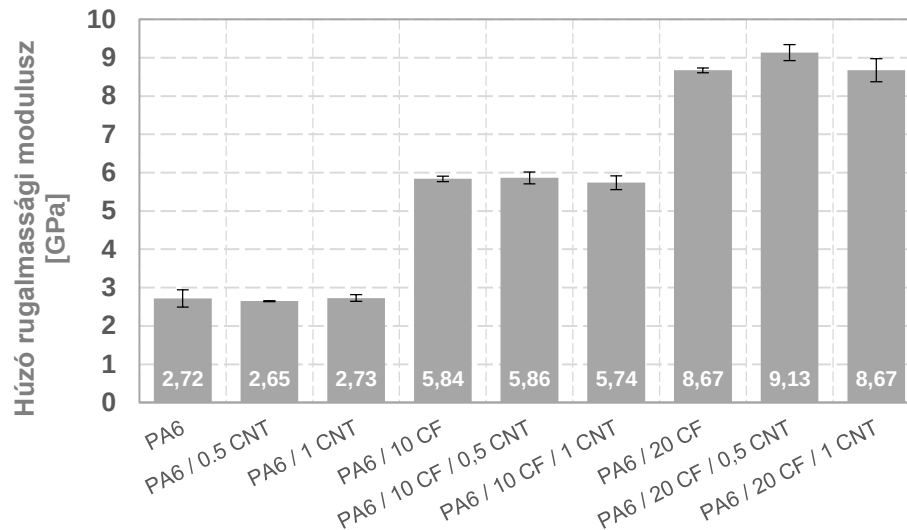
13. ábra: PA6 mátrixú mikro,- nano,- és hibrid kompozitok húzószilárdsága

A szakirodalmi kutatások alapján arra lehet ezekből az eredményekből következtetni, hogy a túl nagy mennyiségű nanorészecske már nem oszlott el megfelelően az anyagban, így aggregátumok képződhetnek, melyek már a mechanikai tulajdonságok romlásához vezettek. Megállapítható továbbá, hogy a szénszál tartalom növelésének hatására a szilárdság jelentősen nőtt, a szén nanocsövek jobban ki tudták fejteni szilárdságnövelő hatásukat magasabb CF tartalom mellett. Ebből arra következtetnek, hogy a CNT jobban el tudott oszlani, vagyis nagyobb felületen tudtak a mátrixhoz kapcsolódni. A hibrid kompozitok esetén a hibrid hatás jelentősebb a 20 tömeg% szénszálat tartalmazó próbatest esetén, melyből arra következtetnek, hogy a CNT eloszlottsága itt jobb volt mint a 10 tömeg% CF esetén.

A húzószilárdság mellett az anyagtudományban fontos paramétere egy anyagnak a húzó rugalmassági modulusza. A vizsgálat eredményeképp kapott értékeket a 14. ábrán mutatom be.

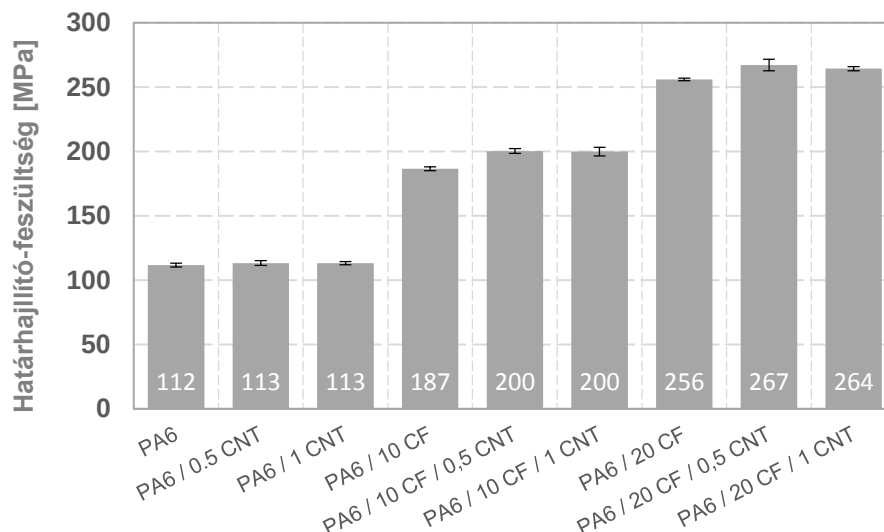
A nanokompozitok és 10 tömeg% szénszálat tartalmazó hibridkompozitok esetén a húzó rugalmassági modulusz értéke nem változott vagy kis mértékben csökkent. Ennek oka mindkét esetben a mátrix kristályosságának változása, csökkenése lehet. 20 tömeg% szénszál tartalom esetén megváltozik ez a tendencia a mikrokompazit 8,67 GPa-os rugalmassági moduluszához képest a 0,5 tömegszázalék CNT-t tartalmazó hibrid kompozit esetén 9,13 GPa-ra növekszik ez az érték, jelen esetben is hatással lehet a

moduluszra a kristályosság azonban a szénnanocső hatása válik dominánsabbá. A nanoméretű erősítőanyag mennyiségének növelésével a húzó rugalmassági modulusz ismét csökkenni kezd.



14. ábra: PA6 mátrixú mikro,- nano,- és hibrid kompozitok húzó rugalmassági modulusza

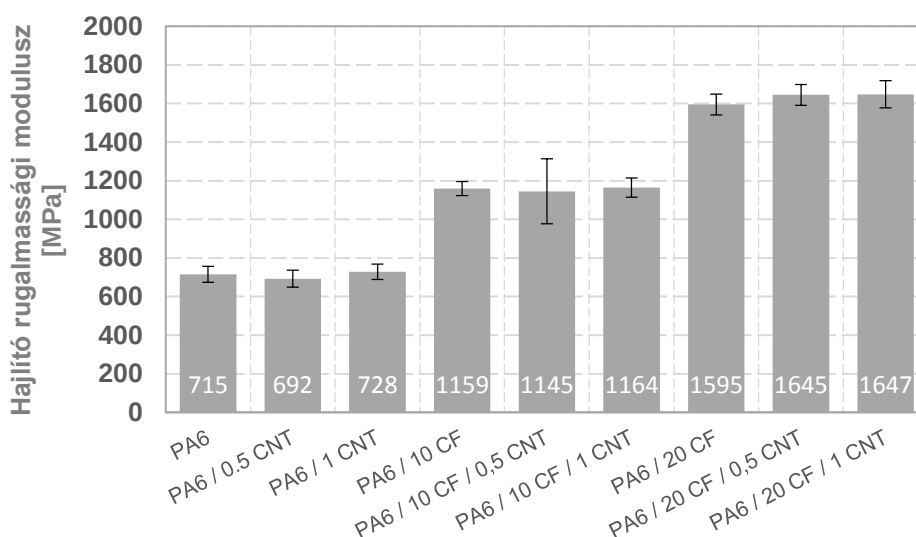
A hajlítóvizsgálatokat a határhajlító-feszültség (próbatest el nem szakadása esetén) illetve hajlítószilárdság (amennyiben a próbatest elszakad) és a hajlító rugalmassági modulusz értékek változásának kimutatásának céljából végeztem el. A hajlítószilárdság értékek változását az erősítőanyag tartalom függvényében a 15. ábrán szemléltetem.



15. ábra: PA6 mátrixú mikro,- nano,- és hibrid kompozitok hajlítószilárdsága

A határhajlító-feszültségi (és hajlítószilárdsági) eredményeket látva kijelenthetjük, hogy a nanoméretű erősítőanyag tartalom növelése kedvezőbb eredményeket hozott bizonyos mennyiségig. Jó példa erre a 20 tömeg% szénszálat tartalmazó kompozit,

aminek hajlítószilárdságát csekély mennyiségű CNT megnövelte 256 MPa-ról 267 MPa-ra. Ismét látható, hogy szén nanocső túlzott mértékben alkalmazása rontja az eredményeket, a hibrid hatás csökken, aggregátumok alakulhatnak ki. A látottak alapján azt a következtetést vontam le, hogy a legjobb mechanikai tulajdonságokhoz szükséges szén nanocső tartalom valahol a 0 és 1 tömeg% közötti tartományban fekszik. A hajlító rugalmasság modulusz értékeket a 16. ábrán szemléltetem.

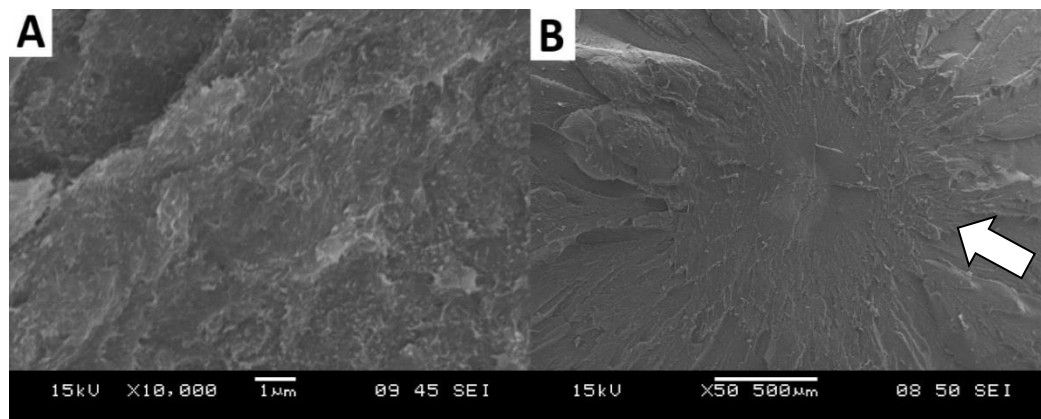


16. ábra: PA6 mátrixú mikro,- nano,- és hibrid kompozitok hajlító rugalmassági modulusza

A hajlító rugalmassági modulusz értékek esetén nem tudunk egyértelmű következtetést levonni a szén nanocsövek kompozitra gyakorolt kedvező hatását illetően. A 10 tömeg% szénszálat tartalmazó kompozit esetén az eddig kedvezőnek bizonyuló 0,5 tömegszázalék CNT adagolás esetén nem tudunk pozitív változást kimutatni. A 20 tömeg% CF-et tartalmazó kompozit esetében a változást szintén nem szignifikáns, a nagy szórásérték miatt a hatás nem evidens. A moduluszérték megváltozása a kristályszerkezet megváltozásából eredhet, mint az már a húzó rugalmassági modulusznál is láttuk.

4.3. Töretfelületek vizsgálata pásztázó elektron mikroszkóppal

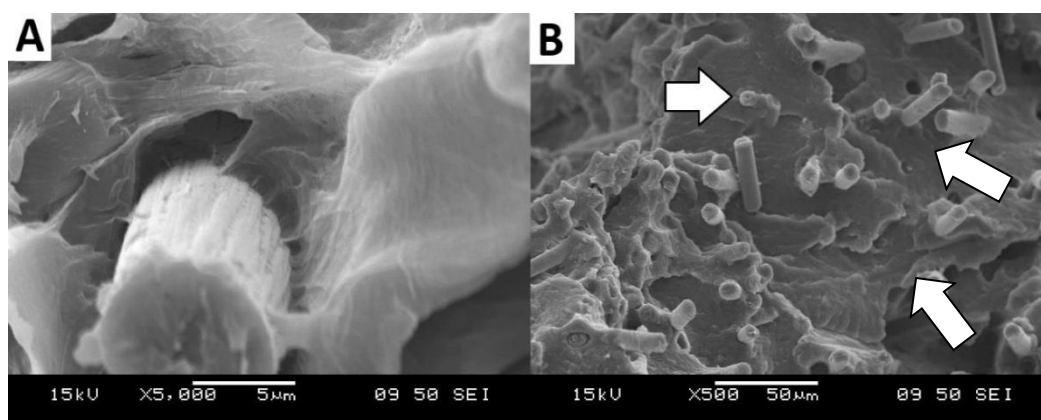
Az elszakított próbatestekből kisebb mintákat állítottam elő, melyeket aranyozás után pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam vetettem az új anyagok morfológiájának megismerése céljából. A 17. ábrán a nanokompozitok töretfelületéről láthatunk képeket.



17. ábra: PA6 mátrixú szén nanocsővel 1 tömeg%-ban erősített nanokompozitok töretfelülete pásztázó elektronmikroszkópos felvételen, aggregátum nyíllal jelölve

A 17/A ábrán a CNT-vel erősített kompozit töretfelületén egy aggregátum látható 2500-szoros nagyításban. A 17/B ábrán ugyanarról az aggregátumról láthatunk képet, 50-szeres nagyításban. A képen jól látható az aggregátum helye, amiből beigazolódik a korábbi sejtésünk, hogy a túlzott mennyiségű CNT esetén az anyag csökkenő mechanikai tulajdonságainak oka az anyagban megjelenő szénnanocső dúsulások. Ezek az aggregátumok a feldolgozás során nem bomlottak fel, vagy az alatt alakultak ki.

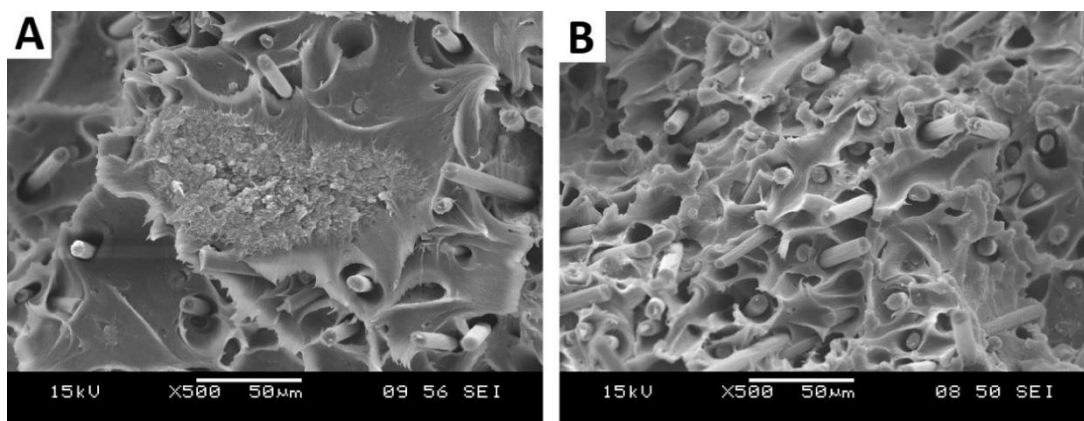
A 18. ábrán a szénszállal erősített mikrokompozitok töretfelületéről készített képeket mutatom be.



18. ábra: PA6 mátrixú szénszállal 10 tömeg%-ban (A) és 20 tömeg%-ban (B) erősített mikrokompozitok töretfelülete pásztázó elektronmikroszkópos felvételen

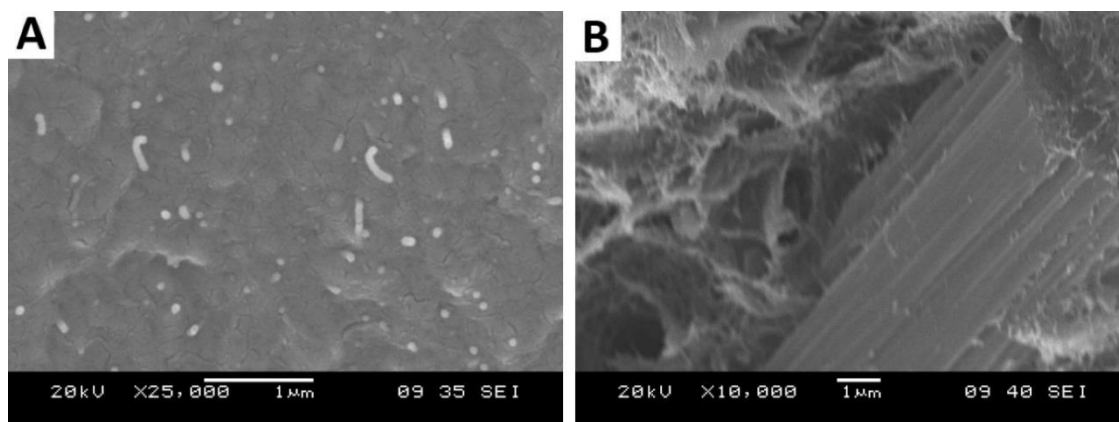
A töretfelület vizsgálatával információkat kaphatunk a szál-mátrix kapcsolatminőségéről. A 18/A ábrán látható, amint a mátrix kapcsolódik a szénszállhoz, amely kapcsolat a tönkremenetelt követően is fennmaradt, ez a jó szál-mátrix adhézióra utal. A 18/B ábrán a nyíllal jelölt helyeken a szénszál szakadása látható, ami azt mutatja, hogy a száلكihúzódnások mellett a szálszakadás is jellemző volt, tehát megfelelő a kapcsolat a szál és mátrix között.

A 19. és 20. ábrán a hibridkompozitok töretfelületéről készített képeket szemléltetem.



19. ábra: PA6 mátrixú szénszállal 10 tömeg%-ban, szén nanocsővel 0,5 tömegszázalékban (A) és 1 tömegszázalékban (B) erősített hibridkompozitok töretfelülete pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

A 19/A ábrán szemrevételezhető a kialakult aggregátum az anyagban, ami a CNT nem megfelelő eloszlottságára utal. Ezzel szemben a 19/B ábrán nem láttam aggregátumot, ami összhangban van azzal a korábbi sejtéssel, mely szerint a nagyobb mennyiségű szénszál jobban segítette a szén nanocsővek diszpergálódását a mátrixban. A jól eloszlott szén nanocsővek figyelhetőek meg a 20. ábrán.



20. ábra: PA6 mátrixú szénszállal 20 tömeg%-ban, szén nanocsővel 1 tömegszázalékban (A) és 0,5 tömegszázalékban (B) erősített hibridkompozitok töretfelülete pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

A jobb diszperzió mellett a hibridkompozitok tulajdonságának javulását eredményezheti a határfelületen megjelenő nanorészecske. Ha a részecske affinitást mutat a mikroszálhoz akkor megjelenhet annak felületén és segítheti a terhelésátadást a mátrix és szál között. Erre láthatunk példát az 20. ábrán.

DSC vizsgálat

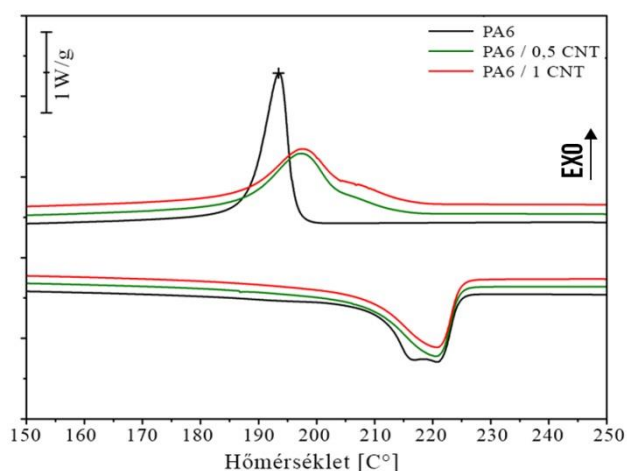
A kompozitok esetén a kristályosság változásának nyomonkövetése érdekében az újonnan előállított anyagokat differenciális pásztázó kalorimetrikus vizsgálatnak vettem alá. Az eljárás során a különböző mennyiségű erősítőanyagot tartalmazó mintadarabokat adott hőmérsékletig fűtjük, majd onnan hűtjük. A vizsgálatok során az első fűtés adatait nem vettem figyelembe, ekkor az anyag termikus előéletét töröltem. A vizsgálat során a kristályolvadásra fordított hőből meghatároztam a kompozitok kristályosságát a 100%-ban kristályos PA6 kristályolvadási hőjének ismeretében. A vizsgálat során a görbék alakjának változásából egyéb kristálytani változásokra következtettem. A 7. táblázatban a mérés eredményeképp kapott kristályos részarányokat mutatom be minden vizsgált anyag esetén.

Anyag	Kristályos részarány [%]
PA6	22,54
PA6 / 0,5 CNT	22,08
PA6 / 1 CNT	21,72
PA6 / 10 CF	22,09
PA6 / 20CF	21,04
PA6 / 0,5 CNT / 10 CF	22,19
PA6 / 1 CNT / 10 CF	21,83
PA6 / 0,5 CNT / 20 CF	22,37
PA6 / 1 CNT / 20 CF	22,25

7. táblázat: PA6 mátrixú mikro,- nano,- és hibrid kompozitok kristályos részarány a DSC vizsgálat alapján

A táblázatból kivehető, hogy a kristályos részarány nem változott számottevően egyik kompozit esetén sem a tiszta PA6 próbatesthez képest, azonban kis csökkenést láthatunk az erősítőanyag-tartalom növekedésével, ami magyarázat lehet a modulusz értékek csökkenésére.

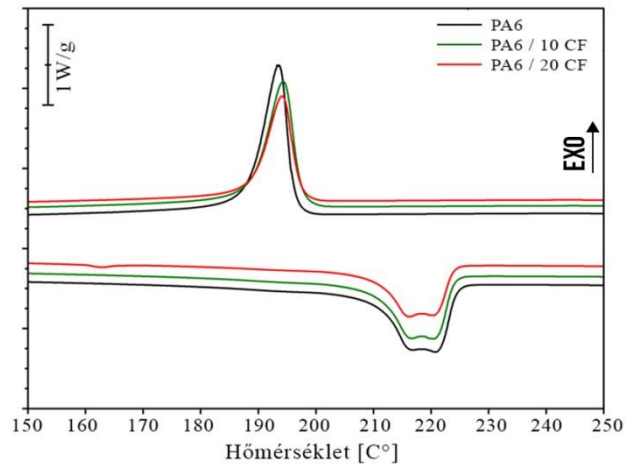
A szén nanocsővel erősített nanokompozitok hűtési és fűtési görbéje a 21. ábrán látható.



21. ábra: PA6 mátrixú szén nanocsővel 0,5 tömegszázalékban és 1 tömegszázalékban erősített nanokompozitok DSC görbéi

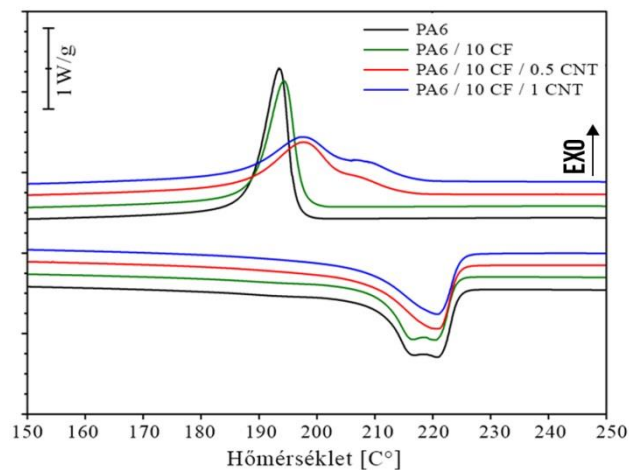
Nanokompozitok esetén a poliamidhoz képest mind az olvadás mind pedig a kristályosodáshoz tartozó görbe jelentős változást mutat. A kristályolvadás során elmondható, hogy a poliamid esetén jól felismerhetőek a gamma és alfa módosulathoz tartozó csúcsok (utóbbi a magasabb hőmérsékletű csúcs). A szénnanocső hatására a γ csúcs eltűnik ami arra utal, hogy a CNT a stabilabb alfa módosulat kialakulását segíti elő. A csúcsok kiszélesednek ami pedig arra utalhat, hogy a nanokompozitokban kisebb kristályok is megjelentek. A kristályosodási görbék esetén a CNT hatására a görbék laposabbak lettek valamint egy második csúcs kezdett megjelenni magasabb hőmérsékleten. Ez arra utal, hogy a kristályosodás magasabb hőmérsékleten megindul, ezt a szénnanocső segíti, tehát gócképzőként viselkedik a kompozitban. Ez a csúcs közvetve utalhat a CNT tartalomra és annak eloszlatottságára mint azt más kutatók bemutatták [12].

A szénszállal erősített mikrokompozitok hűlési és fűtési görbéjét a 22. ábrán mutatom be. Az ábrán megfigyelhető, hogy a szénszál hatására nem változott jelentősen a kristályolvadási görbe. A száltartalom növelés hatására a gamma csúcs kis mértékben növekedett, dominánsabbá vált, miközben a kristályos részarány csökkent.



22. ábra: PA6 mátrixú szénszállal 10 és 20 tömegszázalékban erősített mikrokompozitok DSC görbéi

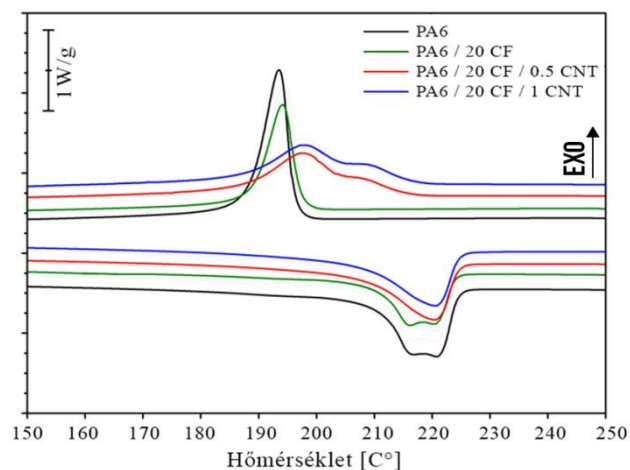
A 23. ábrán a 10 tömeg%-ban CF-fel erősített hibrid kompozitok hűlési és fűtési görbét szemléltetem.



23. ábra: PA6 mátrixú szénszállal 10 tömeg%-ban, szén nanocsővel 0,5 és 1 tömegszázalékban erősített hibrid kompozitok DSC görbéi

A hibridkompozitok esetén azt tapasztaltam, hogy mind a kristályolvadási mind pedig a kristályosodási görbék esetén a CNT hatása domináns, a görbék jellegre a nanokompozitoknál tapasztaltakra hasonlítanak. A kristályosodási görbék esetén a nagyobb CNT tartalom hatására növekedett a második csúcs ami megegyezik az irodalomban leírt eredményekkel.

A 20 tömeg%-ban szénszállal és 0,5 valamint 1 tömegszázalékban CNT-vel erősített hibrid kompozitok DSC géppel végzett mérési eredményeit a 24. ábrán szemléltetem.



24. ábra: PA6 mátrixú szénszállal 20 tömeg%-ban, szén nanocsővel 0,5 és 1 tömegszázalékban erősített hibrid kompozitok DSC görbéi

A két különböző száltartalmú hibrid esetén számottevő különbség nem felfedezhető fel a görbék alakja között. A nagyobb száltartalom esetén a megjelenő vállak dominánsabb, maximuma magasabb hőmérsékleten van (PA 6 / 10 CF / 0,5 CNT – 206,15 °C, PA 6 / 20 CF / 0,5 CNT – 208,15 °C), tehát a DSC is közvetetten a jobb eloszlást bizonyítja nagyobb száltartalom esetén.

5. ÖSSZEFOGLALÁS/EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Dolgozatom célja hibrid kompozitok létrehozása volt. Az erősítőanyagok társításával magasabb szilárdsági értékekkel rendelkező kompozitokat kívántam előállítani. A hibridizáció esetén a szálak hatására javult az eloszlás, amely segíti a szilárdság növelését, a rugalmassági modulusz értékének növekedését a szál-mátrix adhéziójának javításán és a kristályszerkezet megváltoztatásán keresztül. A növekvő száltartalom segítette az elosztatást ami alátámasztja a hibridek létrehozásának létjogosultságát, vagyis hogy a két különböző nagyságrendbe eső erősítőanyagok egymás tulajdonságjavító hatását erősítik. A mechanikai tulajdonságok az erősítőanyagok hibridizációjával valóban javultak. Az elosztatást bemutattam SEM segítségével is, a képeken láthatóvá válik a mechanikai tulajdonságok javulásának kristályosságban és anyagszerkezetben való magyarázata. DSC vizsgálatok során bemutattam, hogy csökkent a kristályosság mértéke az erősítőanyag-tartalom növekedésével, láthatóvá vált a szén nanocső gócképző hatása, ami kisebb kristályokat eredményezhetett, mely például az anyag szívósságát javíthatja. A tapasztalatok alapján érdemes lehet a kompozitok esetén magasabb száltartalom mellett is elvégezni a vizsgálatokat, valamint érdemes lehet az anyag viselkedését vizsgálni dinamikus igénybevétel esetén, esetleg később ciklikus terhelésekre adott válaszát.

6. IRODALOMJEGYZÉK

1. Szabényi G.: *Szál és nanorészecske erősítésű hibrid kompozitok kifejlesztése*, PhD értekezés, BME Polimertechnika Tanszék 2011.
2. <http://laxworld.com/warrior-tii-carbon-fiber-helmet.html> (2012).
3. <http://uncrate.com/stuff/carbon-fiber-daggers/> (2013).
4. Czigány T.: Hibrid szálerősítésű kompozitok. Anyagvizsgálók lapja **14**, 59-62 (2004).
5. Kalácska G.: *Műszaki műanyag féltermék ismertető sorozat, 2. rész*. Műanyagipari Szemle 2005. 5. sz.
6. Nevin G. K., Ayse A.: *Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites*. Composites Part B **51**, 270-275 (2013).
7. Botelho E.C., Figiel L., Rezende M.C., Lauke B.: *Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites*. Composites Science and Technology **63**, 1843-1855 (2003).
8. Luo H., Xiong G., Ma C., Li D., Wan Y.: *Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets*. Materials and Design **64**, 294-300 (2014).
9. Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.: *Polymer composites from nano- to macro-scale*. Springer-Verlag, New York (2005).
10. Cai Z., Meng X., Ye H., Cong C., Wang Y., Cui L., Zhou Q.: *Reinforcing polyamide 1212 nanocomposites with aligned carbon nanofibers*. Materials and Design **63**, 691-698 (2014).
11. Zeng H., Gao C., Wang Y., Watts C.P.P., Kong H., Cui X., Yan D.: *In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization*. Polymer **47**, 113-122 (2006).
12. Brosse A-C., Tencé-Girault S., Piccione P.M., Leibler L.: *Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6*. Polymer **49**, 4680-4686 (2008).

13. Shen Z., Bateman S., Wu D. Y., McMahon P., Dell'Olio M., Gotama J.: *The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites*. Composites Science and Technology **69**, 239-244 (2009).
14. Beyer G.: *Nanocomposites- a new concept for flame retardant polymers*. Műanyagipari Szemle **26**, 370-378 (2001).
15. Mészáros L., Deák T., Balogh G., Czvikovszky T., Czigány T.: *Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposites*. Composites Science and Technology **75**, 22-27 (2013).
16. Ehrenstein W. G., Riedel G., Trawiel P.: *Thermal Analysis of Plastics – Theory and Practice*, Hanser Publishers, München (2004).